

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012039932

WPI Acc No: 1998-456842/199839

**Cosmetic sun screen preparations - comprising aqueous and fat phases containing water and oil soluble filters and a partially crosslinked solid elastomeric organopolysiloxane as gelling agent**

Patent Assignee: L'OREAL SA (OREA )

Inventor: HANSENNE I; HANSENNE I

Number of Countries: 025 Number of Patents: 015

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
WO 9835649	A1	19980820	WO 98FR191	A	19980203	199839	B
FR 2759583	A1	19980821	FR 971811	A	19970217	199839	
AU 9861053	A	19980908	AU 9861053	A	19980203	199904	
EP 893987	A1	19990203	EP 98905481	A	19980203	199910	
			WO 98FR191	A	19980203		
AU 706809	B	19990624	AU 9861053	A	19980203	199936	
JP 11507961	W	19990713	JP 98535404	A	19980203	199938	
			WO 98FR191	A	19980203		
CN 1217651	A	19990526	CN 98800145	A	19980203	199939	
BR 9805951	A	19990831	BR 985951	A	19980203	200002	
			WO 98FR191	A	19980203		
US 6024944	A	20000215	WO 98FR191	A	19980203	200016	
			US 99171433	A	19990128		
KR 2000064945	A	20001106	WO 98FR191	A	19980203	200128	
			KR 98708334	A	19981017		
KR 300471	B	20011029	WO 98FR191	A	19980203	200238	
			KR 98708334	A	19981017		
EP 893987	B1	20030115	EP 98905481	A	19980203	200306	
			WO 98FR191	A	19980203		
DE 69810714	E	20030220	DE 610714	A	19980203	200322	
			EP 98905481	A	19980203		
			WO 98FR191	A	19980203		
ES 2191278	T3	20030901	EP 98905481	A	19980203	200365	
CA 2251633	C	20040330	CA 2251633	A	19980203	200424	
			WO 98FR191	A	19980203		

Priority Applications (No Type Date): FR 971811 A 19970217

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9835649 A1 F 28 A61K-007/42

Designated States (National): AU BR CA CN JP KR US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC  
NL PT SE

FR 2759583 A1 A61K-007/42

AU 9861053 A A61K-007/42 Based on patent WO 9835649

EP 893987 A1 F A61K-007/42 Based on patent WO 9835649

Designated States (Regional): AT CH DE ES FR GB IT LI NL PT SE

AU 706809 B A61K-007/42 Previous Publ. patent AU 9861053

Based on patent WO 9835649

JP 11507961 W 28 A61K-007/42 Based on patent WO 9835649

CN 1217651 A A61K-007/42

BR 9805951 A A61K-007/42 Based on patent WO 9835649

US 6024944 A A61K-007/42 Based on patent WO 9835649

KR 2000064945 A		A61K-007/42	Based on patent WO 9835649
KR 300471	B	A61K-007/42	Previous Publ. patent KR 2000064945
			Based on patent WO 9835649
EP 893987	B1 F	A61K-007/42	Based on patent WO 9835649
	Designated States (Regional): AT	CH DE ES FR GB IT LI NL PT SE	
DE 69810714	E	A61K-007/42	Based on patent EP 893987
			Based on patent WO 9835649
ES 2191278	T3	A61K-007/42	Based on patent EP 893987
CA 2251633	C F	A61K-007/42	Based on patent WO 9835649

**Abstract (Basic): WO 9835649 A**

Compositions comprising an aqueous phase containing at least one water-soluble filter, a fatty phase containing at least one liposoluble filter, and at least one partially crosslinked solid elastomeric organopolysiloxane as gelling agent.

**USE** - Especially as cosmetic sun screen preparations for protecting the skin and/or lips against the harmful effects of natural or artificial sunlight.

**ADVANTAGE** - The preparations can be made in the form of skin care creams or make-up items offering a high sun protection factor (SPF) which is maintained over long periods after application. The organopolysiloxane elastomer component has an excellent gelling effect on the oil phase, and imparts excellent cosmetic properties to the product. The preparations do not cause drying of the skin and are soft, non-greasy and non-sticky to the touch after application.

Dwg.0/0

Derwent Class: A96; D21; E19

International Patent Class (Main): A61K-007/42

International Patent Class (Additional): A61K-007/00; A61K-007/44;  
A61K-007/48; A61K-031/74

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-507961

(43)公表日 平成11年(1999)7月13日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

A 61 K 7/42

A 61 K 7/42

7/48

7/48

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 28 頁)

(21)出願番号 特願平10-535404  
(86) (22)出願日 平成10年(1998)2月3日  
(85)翻訳文提出日 平成10年(1998)10月16日  
(86)国際出願番号 PCT/FR98/00191  
(87)国際公開番号 WO98/35649  
(87)国際公開日 平成10年(1998)8月20日  
(31)優先権主張番号 97/01811  
(32)優先日 1997年2月17日  
(33)優先権主張国 フランス (FR)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, JP, KR, US

(71)出願人 ロレアル  
フランス国 F-75008 パリ, リュ ル  
ワヤル, 14  
(72)発明者 イザベル アンセンヌ  
フランス国 F-75017 パリ, リュ ル  
ジャンドル, 156  
(74)代理人 弁理士 園田 吉隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 固体状エラストマー性オルガノポリシロキサンを含有するサンスクリーン組成物

(57)【要約】

本発明は、固体状のエラストマー性オルガノポリシロキサンと組み合わせて、水溶性および脂溶性の遮蔽剤を含有し、優れた保護性を有し、顕著な化粧品特性を有する抗日光用組成物に関する。それは、油中水型または水中油型エマルションの形態で提供される。さらに、本発明はこの組成物を、太陽光線から皮膚または唇を保護するために使用することを含む方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1つの水溶性遮蔽剤を含有する水性相、少なくとも1つの脂溶性遮蔽剤を含有する脂肪相、およびゲル化剤となる少なくとも1つの部分的に架橋した固体状のエラストマー性オルガノポリシロキサンを含む組成物。
2. エラストマー性オルガノポリシロキサンが、少なくとも：
  - (a) 分子当たりに少なくとも2つの低級アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン；と
  - (b) 分子当たりに1つのケイ素原子に結合した少なくとも2つの水素原子を有するオルガノポリシロキサン；
 の触媒の存在下における付加反応および架橋により得られるものであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。
3. オルガノポリシロキサンが、
  - i) 基Rが、互いに独立して、水素、アルキル、アリール、不飽和脂肪族基を示す、 $R_2SiO$ および $RSiO_{1.5}$ 単位、および任意に $R_2SiO_{0.5}$ および/または $SiO_2$ 単位を含有し、 $R_2SiO$ 単位の $RSiO_{1.5}$ 単位に対する重量比が1/1～30/1の範囲内にあるオルガノポリシロキサン；
  - ii) オルガノ水素ポリシロキサン(1)と不飽和脂肪族基を有するオルガノポリシロキサン(2)との付加によって、(1)および(2)の水素または不飽和脂肪族基が、それぞれ、オルガノポリシロキサンが環式である場合は、1～20mol%、オルガノポリシロキサンが環式である場合は、1～50mol%になる条件下で得られた、シリコーン油に不溶のオルガノポリシロキサン；
 から選択されるものであることを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。
4. 脂肪相が、炭化水素をベースとした油、シリコーン油および/またはフッ化油から選択される一または複数の油を含有していることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の組成物。
5. 脂肪相が、組成物の全重量に対して1～50%であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の組成物。
6. 親水性遮蔽剤が、組成物の全重量に対して0.1～20%、好ましくは0

2～10%であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の組成物。

7. 親油性遮蔽剤が、組成物の全重量に対して0.5～30%、好ましくは0

5～20%であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

8. 金属酸化物の微小顔料をさらに含有していることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の組成物。

9. 微小顔料が、組成物の全重量に対して0.1～20%、好ましくは0.2～10%であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の組成物。

10. 親水性遮蔽剤が、3-ベンジリデン-2-ショウノウのスルホン酸誘導体、ベンゾフェノンのスルホン酸誘導体、ベンゾイミダゾールのスルホン酸誘導体、p-アミノ安息香酸誘導体およびベンゼン-1,4-ジ(ベンゾオキサゾール-2-イル-5-スルホン酸)、およびそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の組成物。

11. 親油性遮蔽剤が、ジベンゾイルメタン誘導体、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート誘導体、トリアジン誘導体、p-メチルベンジリデンショウノウ、遮蔽ポリマー、遮蔽シリコーンおよびサリチル酸誘導体、およびそれらの混合物から選択されることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項に記載の組成物。

12. 有色の真珠光沢剤および/または顔料および/またはフィラーをさらに含有していることを特徴とする請求項1ないし11のいずれか1項に記載の組成物。

13. 酸化防止剤、精油、防腐剤、中和剤、水性相または脂肪相用ゲル化剤、電解質、脂溶性ポリマー、化粧品用および/または皮膚病用活性剤から選択される少なくとも1つの添加剤をさらに含有していることを特徴とする請求項1ないし12のいずれか1項に記載の組成物。

14. 活性剤が、エモリエント、保湿剤、ビタミン類、抗シワ活性剤および必

須脂肪酸であることを特徴とする請求項13に記載の組成物。

15. 手入れ用組成物、トリートメント用組成物、および／またはマークアップ用組成物を構成することを特徴とする請求項1ないし14のいずれか1項に記載の組成物。

16. 請求項1ないし15のいずれか1項に記載の組成物を皮膚および／または唇に適用することからなる、太陽光線からヒトの皮膚および／または唇を保護するための方法。

## 【発明の詳細な説明】

固体状エラストマー性オルガノポリシロキサンを含有する  
サンスクリーン組成物

本発明は、太陽光線に対して優れた保護性を有し、固体状のエラストマー性オルガノポリシロキサンを含有するエマルションタイプの抗日光用組成物に関する。また本発明は、この組成物を皮膚および／または唇に適用することからなる、太陽光線から皮膚および／または唇を保護するための方法に関する。

「良好な肌色」でありたいと常に望んでいる人の過度な態度、または（自然光である人工光である）太陽光線に起因する皮膚のダメージに対する知識のさらなる増加に伴い、美容関係者は、これらの組成物の抗日光保護性、残留または耐水性に関し、さらに高性能の抗日光用組成物を製造することについて探求している。特に、この残留性により、人は抗日光用製品を塗布した後でも、太陽光線から同時に効果的に保護されながら、水浴することが可能である。

一般的に S P F (日光保護ファクター) によって表される優れた保護性を有する組成物を得るために、エマルション、特に本出願人の製品である一または複数の特定の親油性または脂溶性の遮蔽剤と組み合わせて、一または複数の親水性または水溶性の遮蔽剤を含有する水中油型エマルションが使用されている。この技術によれば、得られた S P F の改善性は、標準的な水中油型エマルション中の特定の親水性または親油性遮蔽剤の組合せ（例えば、ベンゼン-1, 4-ジ(3-メチリデン-10-ショウノウスルホン酸) と 2-エチルヘキシル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート（欧州特許公開第 0685228 号の場合）による相乗作用に基づくものであり、一般的に得られるものではない。すなわち使用する親水性または親油性遮蔽剤に関係なく得られるものではない。

親油性の遮蔽剤は、水に対し良好な残留性を組成物に付与するといった利点を有する。よって、親油性遮蔽剤の濃度が高くなればなる程、水に対する残留性および遮蔽力が増加する。しかしながら、これら親油性の遮蔽剤を高濃度で使用すると、特に脂性肌の人にとって多くの場合欠点であるとされる、脂ぎっててか

ついた外観を組成物に付与するといった欠点が生じる。

よって、親水性遮蔽剤および親油性遮蔽剤の両方を含有し、使用される親水性および/または親油性遮蔽剤に関係なく、そのSPFが高くかつ経時に安定していると同時に、脂ぎっていない外観を有する抗日光用組成物が必要とされている。

本発明の組成物は皮膚と唇の両方に適用される。該組成物は手入れ用またはトリートメント用クリームの形態、並びにメークアップ用製品の形態とすることができる。

さらに厳密には、本発明の主題は、少なくとも1つの水溶性遮蔽剤を含有する水性相、少なくとも1つの脂溶性遮蔽剤を含有する脂肪相、およびゲル化剤となる少なくとも1つの部分的に架橋した固体状のエラストマー性オルガノポリシロキサンを含有する抗日光用組成物にある。

「エラストマー性」という用語は、粘弾性、特に海綿またはフレキシブル（可撓性）な球のコンシステンシーを有する、フレキシブルで変形可能な物質を称すると理解される。

本発明の組成物のエラストマー性オルガノポリシロキサンは、顕著な油-ゲル化力を有する。それらは皮膚を乾燥させてしまうことはなく、良好な化粧品特性を提供する。これらの新規なエラストマーにより、快適な適用感があり、ソフト感が感じられ、脂ぎっておらず、粘着質でもない組成物が得られる。このソフト感は特にオルガノポリシロキサンのテクスチャーにより得られる。

本発明の組成物はペースト状またはクリームの形態にすることができる。また水中油型または油中水型エマルションにすることもできる。

本発明の組成物のエラストマー性オルガノポリシロキサンは、一般的に、部分的または全体的に架橋しており、3次元構造である。脂肪相に含有せしめられる場合、使用される脂肪相の含有量に応じて、それらが少量の脂肪相の存在下で使用される場合の、海綿状の外観を有する生成物から、多量の脂肪相の存在下での多かれ少なかれ均質なゲルまで変化する。これらのエラストマーによる脂肪相のゲル化は、全体的にでも部分的にでもよい。

本発明の組成物のエラストマーは、一般的に、少なくとも1つの炭化水素系油

および／またはシリコーン油および／またはフッ化油を含む、3次元構造のエラストマー性オルガノポリシロキサンからなるゲルの形態のビヒクルである。

本発明の組成物のエラストマー性オルガノポリシロキサンは、欧州特許公開第0295886号に記載されている架橋したポリマーから選択することができる。その出願によれば、それらは、少なくとも：

(a) 分子当たりに少なくとも2つの低級アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン；と

(b) 分子当たりに1つのケイ素原子に結合した少なくとも2つの水素原子を有するオルガノポリシロキサン；

の白金型触媒の存在下における付加反応および架橋により得られる。

また、本発明の組成物のエラストマー性オルガノポリシロキサンは、米国特許第5266321号に記載されているものから選択することもできる。その特許によれば、それらは特に、

i) 基Rが、互いに独立して、水素、アルキル、例えばメチル、エチルまたはプロピル、アリール、例えばフェニルまたはトリル、不飽和脂肪族基、例えばビニルを示す、 $R_2SiO$ および $RSiO_{1.5}$ 単位、および必要に応じて $R_3SiO_{0.5}$ および／または $SiO_2$ 単位を含有し、 $RSiO_{1.5}$ 単位に対する $R_2SiO$ 単位の重量比が1／1～30／1の範囲にあるオルガノポリシロキサン；

ii) オルガノ水素ポリシロキサン (organohydrogenopolysiloxane) (1) と不飽和脂肪族基を有するオルガノポリシロキサン (2) との付加で、(1) および(2) の水素または不飽和脂肪族基の量が、それぞれ、オルガノポリシロキサンが非環式である場合は、1～20mol%、オルガノポリシロキサンが環式である場合は、1～50mol%になる反応によって得られた、シリコーン油中で膨張可能で不溶性のオルガノポリシロキサン；

から選択される。

本発明の主題であるオルガノポリシロキサンは、例えばシンーエツ社からKS G6、ダウ・コーニング(Dow-Corning)社からトレフィル (Trefil) E-505 CまたはトレフィルE-506C、グラント・インダストリーズ (Grant Industries) 社からグランシル (Gransil) (SR-CYC, SR-DMF10, SR-DC556) の名称で

## 販売

されているもの、または予めゲルの形態で販売されているもの [ジェネラル・エレクトリック社 (General Electric) のJK 113およびSF 1204、グランシル SR D C 556ゲル、グランシル SR DMF 10ゲル、グランシル SR 5CYCゲル、シンーエツ社のKSG15、KSG17、KSG16、KSG18] である。また、これら市販されている製品の混合物を使用することもできる。

好ましくは、オルガノポリシロキサン (類) は、活性物質として、組成物の全重量に対して0.1~80%、好ましくは0.5~60%の濃度で存在する。

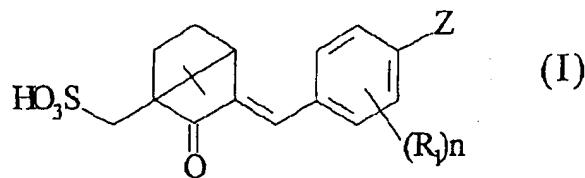
本発明の抗日光用組成物は、一または複数のUVA-活性および/またはUVB-活性親油性サンスクリーン剤と組み合わせて、一または複数のUVA-活性および/またはUVB-活性親水性サンスクリーン剤 (吸収剤) を含有してよい。これらの補足的なサンスクリーン剤は、特に、ケイ皮酸誘導体、サリチル酸誘導体 (親油性遮蔽剤) 、ショウノウ誘導体、ベンゾイミダゾールスルホン酸誘導体、トリアジン誘導体 (親油性遮蔽剤) 、ベンゾフェノン誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体、 $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート誘導体、p-アミノ安息香酸誘導体 (親水性遮蔽剤) 、および国際特許出願公開第93/04665号に記載されている遮蔽用ポリマーおよび親油性遮蔽シリコーンから選択することができる。

## a) 親水性遮蔽剤

本発明で使用可能な親水性遮蔽剤としては、欧州特許公開第678292号に記載されているものを挙げることができる。これらの親水性遮蔽剤は少なくとも1つのカルボン酸、さらにはスルホン酸基を含有するものである。この酸基は遊離の形態であっても、部分的または全般的に中和した形態であってもよい。言うまでもなく、本発明においては酸官能性を有するーまたは複数の親水性遮蔽剤を使用することができる。

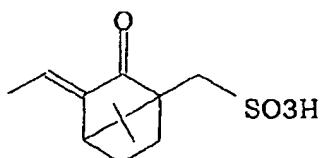
少なくとも1つのSO<sub>3</sub>H基を含有する酸性遮蔽剤の例としては、特に、3-ベンジリデン-2-ショウノウスルホン酸誘導体、特に以下の式(I)、(II)、(III)、(IV)および(V)のものを挙げることができる。

式(I)：



上式(I)中、

-Zは次の基：



を示し、

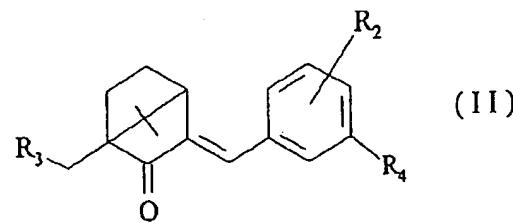
-nは0に等しいか、または1~4の整数であり ( $0 \leq n \leq 4$ )、

-R<sub>1</sub>は、一または複数で、同一でも異なっていてもよい、約1~4の炭素原子を有する直鎖状または分枝状のアルキルまたはアルコキシ基を表す。

式(I)の特に好ましい化合物は、n=0に相当するもの、すなわちベンゼン-1,4-[ジ(3-メチリデンショウノウ-10-スルホン酸)]である。

この遮蔽剤は280 nm~400 nmの波長の紫外線を吸収可能で、320 nmから400 nm、特に約345 nmに最大吸収帯を有する広帯域性遮蔽剤である。それは、酸の形態、またはトリエタノールアミン、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選択される塩基で塩化された形態で使用される。さらに、シスまたはトランスの形態であってもよい。この遮蔽剤はメキソリル・エスエックス (Mexoryl SX) の商品名で知られている。

式(II)：



上式 (II) 中、

—R<sub>2</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、約1～4の炭素原子を有するアルキル基、

または—SO<sub>3</sub>H基を示し、

—R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、水素原子または—SO<sub>3</sub>H基を示し、

基R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>の少なくとも1つは—SO<sub>3</sub>H基を示し、R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>は

同時に—SO<sub>3</sub>H基を示すことができない。

特定の例として次の式 (II) の化合物：

—R<sub>2</sub>がベンジリデンショウノウのパラ位において—SO<sub>3</sub>H基を示し、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>が各々水素原子を示すもの、すなわち、4-(3-メチリデンショウノウ)ベンゼンスルホン酸、

—R<sub>2</sub>およびR<sub>4</sub>が各々水素原子を示し、R<sub>3</sub>が—SO<sub>3</sub>H基を示すもの、すなわち、3-ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、

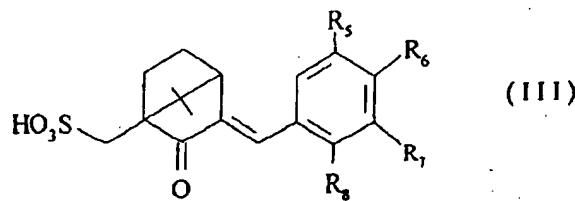
—R<sub>2</sub>がベンジリデンショウノウのパラ位においてメチル基を示し、R<sub>4</sub>が—SO<sub>3</sub>H基を示し、R<sub>3</sub>が水素原子を示すもの、すなわち、2-メチル-5-(3-メチリデンショウノウ)ベンゼンスルホン酸、

—R<sub>2</sub>がベンジリデンショウノウのパラ位において塩素原子を示し、R<sub>4</sub>が—SO<sub>3</sub>H基を示し、R<sub>3</sub>が水素原子を示すもの、すなわち、2-クロロ-5-(3-メチリデンショウノウ)ベンゼンスルホン酸、

—R<sub>2</sub>がベンジリデンショウノウのパラ位においてメチル基を示し、R<sub>4</sub>が水素原子を示し、R<sub>3</sub>が—SO<sub>3</sub>H基を示すもの、すなわち、3-(4-メチル)ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、

を挙げることができる。

式 (III) :



上式 (III) 中、

—R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は、水素原子、ヒドロキシル基、直鎖状または分枝状で約1~8の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ基を示し、基R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> の少なくとも1つはヒドロキシル、アルキルまたはアルコキシ基を表し、  
—R<sub>6</sub> および R<sub>8</sub> は、水素原子またはヒドロキシル基を示し、基R<sub>6</sub> および R<sub>8</sub> の少なくとも1つはヒドロキシル基を表し、

R<sub>5</sub> および R<sub>8</sub> が水素原子を示し、R<sub>6</sub> がヒドロキシル基を示す場合、R<sub>7</sub> はアルコキシ基または水素原子を示すことができない。

特定の例として、次の式 (III) の化合物：

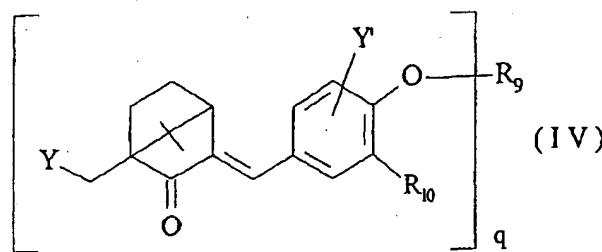
—R<sub>5</sub> がメチル基であり、R<sub>6</sub> が水素原子であり、R<sub>7</sub> がtert-ブチル基であり、R<sub>8</sub> がヒドロキシル基であるもの、すなわち、(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチル) ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、

—R<sub>5</sub> がメトキシ基であり、R<sub>6</sub> が水素原子であり、R<sub>7</sub> がtert-ブチル基であり、R<sub>8</sub> がヒドロキシル基であるもの、すなわち、(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メトキシ) ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、

—R<sub>5</sub> および R<sub>7</sub> が各々tert-ブチル基を示し、R<sub>6</sub> がヒドロキシル基を示し、R<sub>8</sub> が水素原子を示すもの、すなわち、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ) ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、

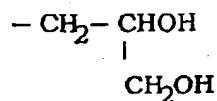
を挙げることができる。

式 (IV) :



上式 (IV) 中、

—R<sub>9</sub>は、水素原子、直鎖状または分枝状で約1～18の炭素原子を有するアルキル基、または直鎖状または分枝状で約3～18の炭素原子を有するアルケニル基、または次の式の基：



または—(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>—H、

または—CH<sub>2</sub>—CHOH—CH<sub>3</sub>

あるいは二価の基：—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—または—CH<sub>2</sub>—CHOH—CH<sub>2</sub>—

[上式中、nは1～6の整数(1≤n≤6)であり、mは1～10の整数(1≤m≤10)である]

を示し、

—R<sub>10</sub>は、水素原子、約1～4の炭素原子を有するアルコキシ基、または基R<sub>9</sub>が二価である場合に、基R<sub>9</sub>に結合する二価の基—O—を示し、

—qは1または2の整数であり、qが2であればR<sub>9</sub>は二価の基を示さなければならぬと理解されるものであり、

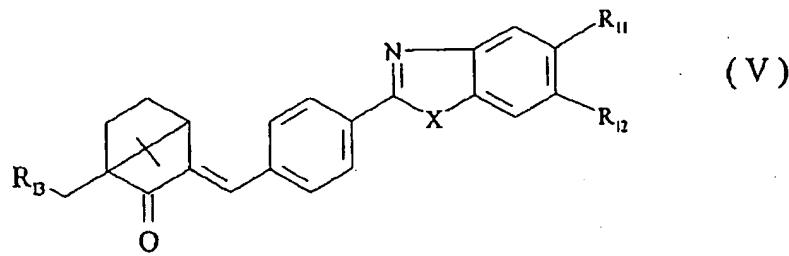
—YおよびY'は、水素原子または—SO<sub>3</sub>H基を示し、これらの基YまたはY'の少なくとも1つは水素以外である。

特定の例として、次の式 (IV) の化合物：

—qが1であり、YおよびR<sub>10</sub>が各々水素原子を示し、R<sub>9</sub>がメチル基であり、3位にあるY'が—SO<sub>3</sub>H基を示すもの、すなわち、2-メトキシ-5-(3-メチリデンショウノウ)ベンゼンスルホン酸、

—qが1であり、Yが—SO<sub>3</sub>H基を示し、Y'が水素原子を示し、R<sub>10</sub>がメチレン基を示すR<sub>9</sub>に結合する二価の基—O—を示すもの、すなわち、3-(4,5-メチレンジオキシ)ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、  
 —qが1であり、Yが—SO<sub>3</sub>H基を示し、Y'およびR<sub>10</sub>が共に水素原子を示し、R<sub>9</sub>がメチル基を示すもの、すなわち、3-(4-メトキシ)ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、  
 —qが1であり、Yが—SO<sub>3</sub>H基を示し、Y'が水素原子を示し、R<sub>9</sub>がメチル基を示し、R<sub>10</sub>がメトキシ基を示すもの、すなわち、3-(4,5-ジメトキシ)ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、  
 —qが1であり、Yが—SO<sub>3</sub>H基を示し、Y'およびR<sub>10</sub>が共に水素原子を示し、R<sub>9</sub>がn-ブチル基を示すもの、すなわち、3-(4-n-ブトキシ)ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、  
 —qが1であり、Yが—SO<sub>3</sub>H基を示し、Y'が水素原子を示し、R<sub>9</sub>がn-ブチル基を示し、R<sub>10</sub>がメトキシ基を示すもの、すなわち、3-(4-n-ブトキシ-5-メトキシ)ベンジリデンショウノウ-10-スルホン酸、  
 を挙げることができる。

式(V)：



上式(V)中、

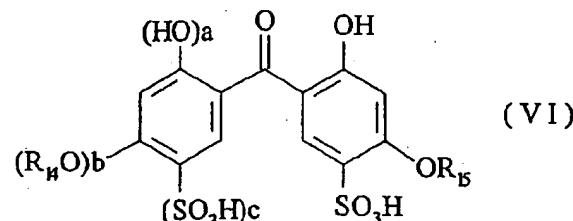
- R<sub>11</sub>は、水素原子、直鎖状または分枝状で約1～6の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ基、または—SO<sub>3</sub>H基を示し、
- R<sub>12</sub>は、水素原子、直鎖状または分枝状で約1～6の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ基を示し、
- R<sub>3</sub>は、水素原子または—SO<sub>3</sub>H基を示し、

基 $R_{11}$ および $R_{13}$ の少なくとも1つは $-SO_3H$ 基を示し、  
 $-X$ は、酸素または硫黄原子、または基 $-NR-$ であり、 $R$ は、水素原子、または直鎖状または分枝状で約1~6の炭素原子を有するアルキル基である。

式(V)の特定の例としては、 $X$ が $-NH-$ 基を示し、 $R_{11}$ が $-SO_3H$ 基を示し、 $R_{12}$ および $R_{13}$ が共に水素原子を示すもの、すなわち、2-[4-(ショウノウメチリデン)フェニル]ベンゾイミダゾール-5-スルホン酸を挙げることができる。

上述した構造(I)、(II)、(III)、(IV)および(V)の化合物は、それぞれ米国特許第4585597号および仏国特許出願第2236515号、仏国特許出願第2282426号、仏国特許出願第2645148号、仏国特許出願第2430938号および仏国特許出願第2592380号に記載されている。

また、スルホン酸基を含有する遮蔽剤は、次の式(VI)：



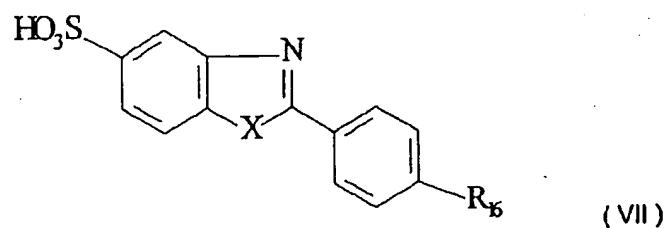
[上式(VI)中、

$-R_{14}$ および $R_{15}$ は、同一でも異なっていてもよく、水素原子または直鎖状または分枝状で約1~8の炭素原子を有するアルキル基のいずれかを示し、  
 $a$ 、 $b$ および $c$ は、同一でも異なっていてもよく、0または1に等しい数である]

のベンゾフェノンのスルホン酸誘導体であり得る。

式(VI)の化合物の特定の例としては：2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸( $a$ 、 $b$ および $c$ が0であり、 $R_{15}$ がメチル基である式(VI)の化合物)を挙げることができる。

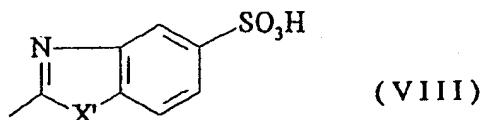
さらに、スルホン酸基を含有する遮蔽剤は、次の式(VII)：



[上式 (VII) 中、

—X は酸素原子または—NH—基を示し、

—R<sub>6</sub> は、水素原子または直鎖状または分枝状で約1～8の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ基、または次の式 (VIII) :



(X' は酸素原子または—NH—基を表す)

の基を示す]

のスルホン酸誘導体であり得る。

特定の例としては、次の式 (VII) の化合物を挙げることができる：

—X が—NH—基を示し、R<sub>6</sub> が水素原子を示す：2-フェニルベンゾイミダゾール-5-スルホン酸。この遮蔽剤は、UV-B線範囲で優れた光保護力を有し、メルク (Merck) 社から「ユーソレックス (Eusolex) 232」の商品名で販売されている。

—X が—NH—基を示し、R<sub>6</sub> が、X' が—NH—基である式 (VIII) の基を示す：ベンゼン-1, 4-ジ (ベンゾイミダゾール-2-イル-5-スルホン酸)。

—X が酸素原子を示し、R<sub>6</sub> が、X' が酸素原子である式 (VIII) の基を示す：ベンゼン-1, 4-ジ (ベンゾオキサゾール-2-イル-5-スルホン酸)。

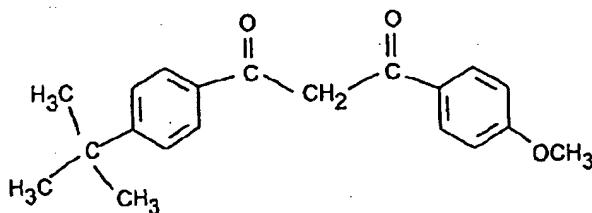
式 (VI) および (VII) の化合物は、従来技術で記載されている標準的な方法により調製することのできる公知の化合物である。

親水性遮蔽剤(類)は、組成物の全重量に対して0.1~20%、好ましくは0.2~10%の範囲内の含有量で、本発明の最終組成物に存在し得る。

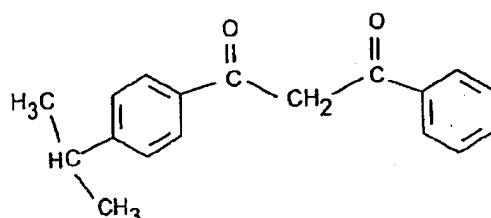
b) 親油性遮蔽剤

本発明で使用可能な親油性遮蔽剤としては、ジベンゾイルメタン、特に4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタンから誘導される種類の遮蔽剤を有利に挙げることができ、これは実際に高い固有の吸収力を有する。それ自体UV-A活性遮蔽剤としてよく知られている製品である、これらジベンゾイルメタン誘導体は、特に、仏国特許公開第2326405号および仏国特許公開第2440933号、並びに欧州特許公開第0114607号に記載されており；さらに、4-(tert-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタンが、ジボーダン(Givaudan)社から「パーソル(Parson)1789」の商品名で、現在販売されている。

4-(tert-ブチル)-4'-メトキシジベンゾイルメタンは次の構造式を有するものである。

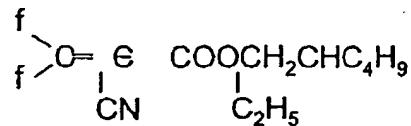


本発明において好ましい他のジベンゾイルメタン誘導体は、4-イソプロピルジベンゾイルメタンであり、この遮蔽剤はメルク社から「ユーソレックス8020」の名称で販売され、次の構造式に相当するものである。



同様に、オクトクリレン(octocrylene)として公知の2-エチルヘキシル-

$\alpha$ -シアノ- $\beta$ 、 $\beta$ -ジフェニルアクリレートも、UV-B領域に対して活性があるものとして既に公知の液状親油性遮蔽剤である。これは商業的に入手可能な製品であり、特に、BASF社から「ユビヌル(Uvinul) N 539」の名称で販売されている。それは次の式：



(上式中、 $\text{f}$ はフェニル基を示す)

に相当するものである。

また、本発明で使用可能な他の親油性(脂溶性)遮蔽剤としては、UV-B吸収剤としても公知であり、特に、メルク社から「ユーソレックス6300」の商品名で販売されている、p-メチルベンジリデンショウノウを挙げることができる。

親油性遮蔽剤(類)は、組成物の全重量に対して0.5~30%、好ましくは0.5~20%の範囲内の含有量で本発明の組成物中に存在し得る。

親油性または親水性の有機遮蔽剤の他の例は、特に、欧州特許公開第0487404号に示されている。

本発明の組成物は、皮膚を人工的にサンタン状態にするおよび/または褐色化するための薬剤(自己サンタン剤)、例えばジヒドロキシアセトン(DHA)をさらに含有してもよい。

また、本発明の化粧品用および/または皮膚用組成物は、被覆された、またはされていない金属酸化物の顔料もしくは微小(ナノ)顔料(平均一次粒径:一般的に5nm~100nm、好ましくは10~50nm)、例えば酸化チタン(非晶質、もしくはルチル型および/またはアナターゼ型に結晶化したもの)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムまたは酸化セリウムの微小顔料を含有していくともよく、これらは全て、それ自体よく知られた光保護剤であり、物理的(反射および/または散乱)にUV線をブロックすることにより作用する。さらに、標準

的コーティング剤は、アルミナおよび／またはステアリン酸アルミニウム、およびシリコーンである。このような被覆されたまたはされていない金属酸化物の微小顔料は、特に、欧州特許公開第0518772号および欧州特許公開第0518773号に記載されている。

微小顔料は、組成物の全重量に対して0.1～20%、好ましくは0.2～10%の範囲の含有量で本発明の組成物中に存在し得る。

本発明の組成物の脂肪相は、一または複数の油（室温で液状のもの）と、任意に一または複数のロウ（室温で固体のもの）を含有してもよい。これらの油およびロウは、当該関連分野で従来より使用されているものである。

本発明で使用可能な油としては、特に：

- 炭化水素系の動物由来の油、例えばペルヒドロスクワレン；
- 炭化水素系の植物性油、例えば液状の脂肪酸トリグリセリド、例えばヒマワリ油、コーン油、大豆油、ゼニアオイ油 (marrow oil) 、グレープシード油、ゴマ油、ハゼルナッツ油、アプリコット油、マカデミア油、ヒマシ油またはアボカド油、カプリル／カプリン酸トリグリセリド、例えばステアリネリーズ・デュボワ (Stearineries Dubois) 社から販売されているもの、またはダイナミット・ノベル (Dynamit Nobel) 社からミグリオール (Miglyol) 810、812および818の名称で販売されているもの；
- $R_9$ が7～19の炭素原子を有する高級脂肪酸残基を表し、 $R_{10}$ が3～20の炭素原子を有する分枝状の炭化水素系鎖を表す、式 $R_9COOR_{10}$ の油、例えばプルセリン油 (purcellin oil) ；
- 鉱物または合成由来で、直鎖状または分枝状の炭化水素、例えば非揮発性で液

状のパラフィンおよびそれらの誘導体、ワセリン、ポリデセンおよび水素化ポリイソブテン、例えばパーリーム (parleum) ；

—合成エステルおよびエーテル、例えばアルコールまたはポリアルコールのリシノレアートまたはデカノアート、オクタノアートおよびイソプロピルーミリストアート；

—脂肪アルコール、例えばオクチルドデカノールまたはオレイルアルコール；

ー部分的に炭化水素をベースとしたおよび／またはシリコーンをベースとしたフッ化油、例えば特開平2-295912号公報に記載されているもの；  
ーシリコーン油、例えば、室温で揮発してもしなくてもよく、室温でペースト状または液状であってもよい直鎖状または環状のポリメチルシロキサン、フェニルジメチコーン、フェニルトリメチコーンおよびポリメチルフェニルシロキサン；  
ーそれらの混合物；  
を挙げることができる。

油は、組成物の全重量に対して1～50%、好ましくは1～35%であり、そのエラストマー性オルガノポリシロキサンとの融和性の関数として選択される。

ロウは、炭化水素系の、シリコーンおよび／またはフッ化ロウであり得る。

また本発明の組成物は、当該分野で通常使用される任意の添加剤、例えば水溶性または脂溶性の染料、酸化防止剤、精油、防腐剤、中和剤、水性相または脂肪相用ゲル化剤、脂溶性ポリマー、化粧品用および／または皮膚科学的活性剤、例えばエモリエント、保湿剤、ビタミン類、抗シワ活性剤および必須脂肪酸をさらに含有してもよい。これらの添加剤は、組成物の全重量に対して0～20%、好ましくは0～10%の割合で組成物中に存在し得る。

言うまでもなく、当業者であれば、考慮される添加により本発明の組成物の有利な特性が悪影響を受けないか、実質的に受けないように留意して、任意の補足的な添加剤の種類および／またはその量を選択するであろう。

組成物は、手入れ用製品またはメークアップ用製品を構成するかに応じて、着色または非着色の形態にすることができる。

言うまでもなく、本発明の組成物は化粧品的または皮膚科学的に許容可能なものの、すなわち非毒性でヒトの皮膚または唇に適用可能なものでなくてはならない。

本発明の組成物は、化粧品用組成物に通常使用され、有色の顔料および／または真珠光沢剤および／またはフィラーを含む粒子相を含有してよく、これは組成物の全重量に対して一般的に0～35%、好ましくは5～25%の割合で存在する。

本発明の組成物は、化粧品または皮膚科学の分野で一般的に使用されている公知の方法により製造することができる。

また本発明の主題は、上述した組成物を皮膚または唇に適用することからなる、ヒトの皮膚または唇を手入れまたはトリートメントするための美容方法にある。

以下の実施例により、本発明をさらに詳しく例証する。パーセンテージは重量で示している。

実施例1：抗日光用クリーム

グリセロール	6
トリエタノールアミン	2・36
脱塩水	全体を100にする量
防腐剤	1・2
パーム油ステアリン酸	2
アルラセル(Arlacel) 165(鉄: I C I社)	1
ステアリル一ヘプタノアート/カプリレート (67/30)	2
C <sub>12</sub> /C <sub>15</sub> の安息香酸アルキル	9
4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	4
ビニルピロリドン/エイコサンのコポリマー	1
リン酸ヘキサデシルカリウム	1
2, 2, 4, 4, 6, 6, 8-ヘプタメチルノナン	3
ステアリン酸アルミニウム/アルブミンで処理されたルチル型酸化チタン(15nm)	5
B-B' 一ショウノウスルホン [1-4-ジビニルベンゼン] 酸の33%水溶液	9
2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-	

ジフェニルアクリレート	10
ポリジメチルシロキサン／架橋したポリジメチルシロキサンの混合物 (76/24) (KS G-16)	2.5
このミルクは希薄な流体の水中油型エマルションであり、好ましい適用感があり、皮膚上において、てかりや粘着感がなく、水に対して残留する遮蔽特性と105といった非常に高いUV保護ファクターを有する。	
実施例2：抗日光用ミルク	
グリセロール	4
トリエタノールアミン	1.07
脱塩水	全体を100にする量
防腐剤	1
パーム油ステアリン酸	2.2
アルラセル165 (鉄：ICI社)	1
ステアリル一へプタノアート／カプリレート (67/30)	4
架橋したポリジメチルシロキサン／ポリメチルフェニルシロキサンの混合物 (60/40)	2.5
4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン	2
シリコーン (ダウ・コーニング・3225C (鉄：ダウ・コーニング社))	1
アルファーオメガージヒドロキシーポリジメチルシロキサン／シクロテトラ-およびシクロペンタジメチルシロキサンの混合物 (56/44)	2.5
リン酸ヘキサデシルカリウム	1
2, 2, 4, 4, 6, 6, 8-ヘプタメチル	

ノナン	3
ステアリン酸アルミニウム／アルブミンで処理されたルチル型酸化チタン (15 nm)	5
B-B' - ショウノウスルホン [1-4-ジビニルベンゼン] 酸の33%水溶液	3
シクロヘキサジメチルシロキサン	5
2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート	10
水中油型のこのミルクには脂性感および粘着感がない。高い保護ファクター (S P F 25) および水に対する優れた残留性を有する。	
実施例3：抗日光用クリーム	
シリコーン (DC5200調製物、資料・ダウ・コーニング社)	2
オキシエチレンおよびオキシプロピレン-ポリメチルラウリル／メチルシロキサン	
アルラセルP135 (I C I社)	
ポリエチレン-グリコール-ジ-ポリヒドロキシステアレート (30DE)	2
フインソルブ・ティーエヌ (Finsolv TN) (ステアリネリー・デュボワ社)	6
C <sub>12</sub> / C <sub>15</sub> の安息香酸アルキル	9
シリコーン (DC246フルイド (Fluid) (ダウ・コーニング社) シクロヘキサジメチルシロキサン)	10
防腐剤	適量
TiO <sub>2</sub> T 805 (デガッサ社 (Degussa) )	3
ユビヌルN539	4
ユーソレックス6300	4

パーソル1789	2
N a C I	1
グリセロール	4
金属イオン封鎖剤	0. 3
メキソリル・エスエックス	0. 5 (活性物質)
トリエタノールアミン	0. 26
KGS16	4
精製水	全体を100にする量

油中水型のこのクリームは、皮膚に適用した後、粘着感やてかりがない。保護  
ファクターは35であり、水に対する残留性もある。

一方は4%のK S G - 1 6 を含有し、他方は何も含有していない油中水型の2  
つの調製物の知覚比較分析；結果を次の表に示す。化粧品としての評価は0~5  
(劣悪から良好)に等級付けする。これらの組成物は、K S G - 1 6 を含有する  
か含有していないが、実施例3に相当するものである。

	対照 No. 1 含有せず	対照 No. 2 4% KSG-16 含有せず	対照 No. 3 4% KSG-16 含有せず	対照 No. 4 4% KSG-16 含有せず	対照 No. 5 4% KSG-16 含有せず	平均
てかりの なさ	2 4	2 4	3 5	2 5	5 2	4 4
非脂性感	3.5 3	3.5 3	2 2	3.5 3	5 5	2 2
非粘着感	2.5 2.5	3 3	2 2	4 4	5 5	4 4
柔軟性	1 4	2 2	3 1	4 2	5 5	3 3
						3.80 3.70

この表からエラストマー性オルガノポリシロキサンの導入により、組成物の化粧

品特性が増加し、特に脂ぎったり粘着質な外観がなく、柔軟性を付与することができることは明らかである。

さらに、KSGを有する実施例1の組成物は保護ファクター105を有するものであったが、これに対しKSGを含有しない以外は同一の組成物の保護ファクターは80.3しかなかった。よって、組成物の化粧品特性を高めることに加えて、本発明のオルガノポリシロキサンは、UV領域における保護ファクターをかなり増加させる。

同様の種類の結果、すなわち化粧品特性の向上が、実施例2のミルクにおいても得られる。さらに、21.4から25.7へと、保護ファクター(SPF)の増加も見られる。

## [国際調査報告]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Intern. Application No PCT/FR 98/00191												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 A61K7/42 A61K7/48														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> IPC 6 A61K														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">EP 0 610 026 A (DOW CORNING) 10 August 1994 see the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,4-16</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">Y</td> <td style="padding: 2px;">FR 2 509 989 A (OREAL) 28 January 1983 see the whole document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1,4-16</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> <td style="padding: 2px;">---</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> </tr> </tbody> </table>			Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	EP 0 610 026 A (DOW CORNING) 10 August 1994 see the whole document	1,4-16	Y	FR 2 509 989 A (OREAL) 28 January 1983 see the whole document	1,4-16		---	-/-
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	EP 0 610 026 A (DOW CORNING) 10 August 1994 see the whole document	1,4-16												
Y	FR 2 509 989 A (OREAL) 28 January 1983 see the whole document	1,4-16												
	---	-/-												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.												
<small>* Special categories of cited documents :</small> <ul style="list-style-type: none"> <li><small>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</small></li> <li><small>*E* earlier document but published on or after the international filing date</small></li> <li><small>*L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</small></li> <li><small>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</small></li> <li><small>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</small></li> <li><small>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</small></li> <li><small>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</small></li> <li><small>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</small></li> <li><small>*4* document member of the same patent family</small></li> </ul>														
Date of the actual compilation of the international search	Data of mailing of the international search report													
29 May 1998	10/06/1998													
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer													
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3015	Sierra Gonzalez, N													

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern'l Application No.  
PCT/FR 98/00191

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 8, 24 February 1997 Columbus, Ohio, US: abstract no. 108664, KURODA, AKIHIRO ET AL: "Sunscreens containing metal oxides, polyoxyalkylene-polysiloxanes, and elastomers or resin waxes" XPO02047963 see abstract & JP 08 295 620 A (KANEBO LTD, JAPAN) 12 November 1996 ---	1-16
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 3, 20 January 1997 Columbus, Ohio, US: abstract no. 36869, AIZAWA, MASANORI ET AL: "Cosmetics containing organopolysiloxane elastomers and UV absorbents for prevention of sunburn" XPO02047964 see abstract & JP 08 259 419 A (SHISEIDO CO LTD, JAPAN) ---	1-16
A	EP 0 295 886 A (TORAY SILICONE CO) 21 December 1988 cited in the application see the whole document ---	1-16
A	US 5 266 321 A (SHUKUZAKI KOICHI ET AL) 30 November 1993 cited in the application see the whole document ---	1-16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No  
PCT/FR 98/00191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0610026 A	10-08-1994	US 5399342 A DE 69403820 D DE 69403820 T ES 2103105 T JP 6279253 A US 5512272 A	21-03-1995 24-07-1997 08-01-1998 16-08-1997 04-10-1994 30-04-1996
FR 2509989 A	28-01-1983	NONE	
EP 0295886 A	21-12-1988	JP 4066446 B JP 63313710 A CA 1319306 A DE 3867329 A	23-10-1992 21-12-1988 22-06-1993 13-02-1992
US 5266321 A	30-11-1993	JP 1250306 A JP 2559058 B JP 1079106 A JP 2561857 B JP 1230511 A JP 2561858 B	05-10-1989 27-11-1996 24-03-1989 11-12-1996 14-09-1989 11-12-1996